Analysen verschiedener Mergelerden

und

eines in der Unter-Warnow bei Rostock befindlichen Infusorien-Lagers.

Inaugural-Dissertation

der

philosophischen Facultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

A. Wichmann

aus Wismar.

Rostock.

Carl Boldt's Buchdruckerei.

1873.

Die hohe Wichtigkeit, welche die Kenntniß der chemischen Bestandtheile des Mergels für die Landwirthschaft hat, veranlaßte mich, durch meinen verehrten Lehrer, Herrn Dr. Hübener, darauf aufmerksam gemacht, einige Analysen solcher Mergelproben zu machen.

Es ist nicht nur wichtig, die Menge von Kalk zu kennen, welche in einer Mergelerde enthalten ist, sondern es wird der Werth einer Mergelerde durch darin vorhandene Phosphorsäure und Kali bedeutend erhöht werden.

Unter Mergelerde versteht man bekanntlich alle steinigen, sandigen, schiefrigen, lehmigen oder sonstigen Erdgemische, welche sich durch deutlich hervortretenden Gehalt an kohlensaurem Kalk und durch die Eigenschaft, an der Luft unter dem Einfluß wechselnder Durchfeuchtung und Austrocknung krümlich auseinanderzufallen, auszeichnen; letzteres Verhalten, dadurch herbeigeführt, daß die Volumveränderung des kohlensauren Kalks beim Wechsel des Feuchtigkeitsgehalts von derjenigen der anderen Gemengtheile, insbesondere des Thons, verschieden ist und daher unter dem Einfluß dieses Wechsels die Cohäsion aufgehoben wird, ist für seine Anwendung als Bodenverbesserungsmittel darum so wichtig, weil es die gleichmäßige und innige Mengung mit dem Boden unterstützt. Wenn auch je nach dem Vorwalten des Thons oder Sandes in einem Mergel Bodenarten von entgegengesetzter Beschaffenheit nach Maßgabe der aufgebrachten Menge des Mergels eine gewisse Correction ihres Mischungsverhältnisses und der durch dasselbe bedingten physikalischen Eigenschaften erfahren, auch in vielen

Fällen einzelne besondere Gemengtheile, z. B. Gyps, phosphorsaurer Kalk, Kali, das besonders eigenthümlich Werthvolle eines Mergels ausmachen, so ist doch im Großen und Ganzen der kohlensaure Kalk, der für die allgemeine Bedeutung des Mergels maßgebende Bestandtheil.

Der kohlensaure Kalk nun, von dem schon Thaer sagt, daß er jeden Boden fruchtbar macht, wirkt zersetzend auf verschiedene Bodenbestandtheile, besonders auf die Silikate ein, wodurch die Pflanzen-Nährstoffe löslich und nutzbringend werden.

Auch ist die Mergelung solcher Wiesen, welche nur s. g. „saure Gräser" tragen, sehr zu empfehlen, da der Boden nach der Mergelung die sauren Eigenschaften verliert und nur noch süße Gräser producirt.

Der kohlensaure Kalk, an und für sich in Wasser unlöslich, wird leicht gelöst durch Gegenwart von Kohlensäure. Um zu untersuchen, in welchem Grade Kohlensäure auf den Mergel einwirkt, habe ich folgende Versuche angestellt:

1. 100 Gramm der Mergelerde wurden mit 1000 C.C. reinen Wassers 24 Stunden unter häufigem Schütteln digerirt, gelöst wurden:

0,098 $Ca\,O$
0,006 $Ka_2\,O$
0,022 $Na_2\,O$
0,002 $Si\,O_2$

2. 100 Gramm der Mergelerde wurden mit 1000 C.C. Kohlensäure haltigen Wassers 24 Stunden unter häufigem Schütteln digerirt, es wurden gelöst:

0,5443 $Ca\,O$
0,024 $Na_2\,O$
0,01 $Ka_2\,O$
0,0036 $Si\,O_2$

3. 100 Gramm der Mergelerde wurden mit 1000 C.C. Wasser übergossen, 3 Stunden mit Kohlensäure behandelt und 24 Stunden unter häufigem Schütteln digerirt, es wurden gelöst:

$$0{,}7644\ Ca\ HO_2$$
$$0{,}0246\ Na_2\ O$$
$$0{,}0108\ Ka_2\ O$$
$$0{,}0036\ Si\ O_2$$

Nach dem Gesagten ist der Mergel hauptsächlich als ein indirecter Dünger anzusehen und als solcher hat er lange Zeit nur gegolten.

Bleibt auch seine Wirkung hauptsächlich indirect düngend, so ist doch sein Gehalt an Pflanzen-Nährstoffen, wie dies immer mehr erkannt wird, durchaus nicht zu unterschätzen. Um dies darzuthun, sind vollständige Analysen von Mergelerde nothwendig, und da aus Mecklenburg noch keine derartigen Untersuchungen bekannt sind, wird es immerhin einigen Werth haben, dieselben anzustellen. Aus diesem Grunde habe ich nun neun verschiedene Mergelsorten auf alle Bestandtheile geprüft und die Resultate weiter unten aufgezeichnet.

Die mit O. bezeichnete Mergelprobe war aus Teutendorf an der Tessiner Chaussee, die übrigen 8 Sorten aus der Güstrower Gegend.

Die äußere Beschaffenheit der Mergelerden von 1 bis 8 war sehr wenig von einander abweichend und bestand nur in der größeren oder geringeren Menge der darin enthaltenen Steine und Steinchen. Die Differenz hierin war übrigens auch nur eine geringe; diese Mergelerden bestanden alle aus leicht zerreiblichen Klumpen von gelber Farbe. Dagegen wich die Mergelerde, welche mit O. bezeichnet war, schon im Aeußeren sehr wesentlich von den übrigen ab, die Farbe war weniger

gelb, die Klumpen waren weit härter und enthielten weit mehr Steine und Steinchen.

Sämmtliche Mergelproben wurden, jede besonders, gepulvert und durchgesiebt, wobei die Steine und Steinchen zurückblieben, sodann bei 100° C. 24 Stunden getrocknet und im Exsiccator bis zur weiteren Untersuchung aufbewahrt.

Der Gang der chemischen Untersuchung ist folgender:

100 Gramm der bei 100° C. getrockneten Mergelerde wurden mit 200 C.C. Salzsäure 3 Stunden lang in einem Glaskolben stark gekocht, sodann mit Wasser verdünnt, filtrirt und der auf dem Filter gebliebene Rückstand mit heißem Wasser gut ausgewaschen, die klare Lösung mit Wasser bis auf 1000 C.C. verdünnt.

Von dieser Lösung wurden 200 C.C. zur Bestimmung von Eisenoxyd, Phosphorsäure und Thonerde benutzt. Zu diesem Zweck wurde die Flüssigkeit bis auf das drei- und vierfache Volumen mit Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Natron gesättigt, bis einzelne Flocken eines Niederschlages sich bildeten, und die Lösung nur noch eine schwachsaure Reaction zeigte, bis zum Kochen erhitzt, die Flüssigkeit vom Feuer entfernt, dann sofort ein Ueberschuß von ameisensaurem Natron hinzugefügt. Es wurde so die ganze Menge des Eisenoxyds, der Phosphorsäure und der Thonerde ausgeschieden. Der Niederschlag wurde rasch abfiltrirt, mit kochend heißem Wasser ausgewaschen und hierauf in verdünnter heißer Salzsäure wieder aufgelöst.

Die salzsaure Lösung wurde in zwei Hälften getheilt, jede derselben mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag auf dem Filter mit heißem Wasser ausgewaschen.

Die eine Portion dieses Niederschlags wurde mit dem Filter getrocknet, verbrannt und der Rückstand gewogen (Gesammtmenge von Eisenoxyd, Thonerde und Phosphorsäure aus

20 Gramm Boden); die andere Portion wurde in verdünnter heißer Schwefelsäure aufgelöst, das Eisenoxyd durch Erwärmen der Flüssigkeit in einem Glaskolben unter Zusatz von reinem Zinkmetall zu Oxydul reducirt und dann mit titrirter Chamäleon-Lösung bestimmt. Es wurde die Menge des so gefundenen Eisenoxyds, sowie der anderweitig bestimmten Phosphorsäure, von dem Ammoniak-Niederschlage in Abzug gebracht, und so als Rest die Thonerde aus 20 Gramm des trocknen Bodens gefunden.

200 C.C. der ursprünglichen Lösung dienten zur Bestimmung des Kalks. Zu diesem Zweck wurden Eisen, Phosphorsäure und Thonerde durch ameisensaures Natron ausgefällt, das klare Filtrat erhitzt und mit oxalsaurem Ammoniak versetzt, und so die ganze Menge des Kalks niedergeschlagen. Das Filter mit dem gut ausgewaschenen Niederschlage wurde getrocknet, verbrannt und geglüht, gegen Ende des Glühens mit kohlensaurem Ammoniak versetzt, der so erhaltene kohlensaure Kalk wurde gewogen.

200 C.C. der ursprünglichen Lösung dienten zur Bestimmung der Schwefelsäure und der Alkalien. Zu diesem Zweck wurde die Flüssigkeit mit Wasser etwas verdünnt, bis zum Sieden erhitzt und die Schwefelsäure mit Chlorbaryum-Lösung ausgeschieden, der gebildete Niederschlag jedoch erst nach vollständigem Erkalten der Flüssigkeif abfiltrirt und ausgewaschen.

Die von dem schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit wurde unter Erwärmen mit Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak gefällt, längere Zeitdigerirt, filtrirt und der Niederschlag mit kochend heißem Wasser gut ausgewaschen. Dieser Niederschlag wurde nach dem Auflösen in Salpetersäure zur Wiederholung der Phosphorsäure-Bestimmung benutzt, welche bei genauen Untersuchungen von Bodenarten stets doppelt ausgeführt werden muß.

Das Filtrat von der Ausscheidung durch Ammoniak und

kohlensaures Ammoniak wurde bis zur Trockne verdampft, der trockne Rückstand in ein kleines Platinschälchen gebracht, und die Ammoniaksalze durch schwaches und vorsichtiges Glühen vollständig verjagt; hierauf die größere Schale, in welcher das Eindampfen der Flüssigkeit vorgenommen wurde, mit sehr wenig Wasser ausgespült, diese Lösung ebenfalls in dem Platinschälchen verdampft und der ganze Rückstand schwach geglüht.

Um die Magnesia und etwa vorhandene kleine Mengen von Kalk, Baryt, Mangan, Thonerde und Kieselerde von den Alkalien zu trennen, wurde der Rückstand im Platinschälchen mit einer concentrirten Lösung von reiner Oxalsäure übergossen, damit im Sandbade bis zur Trockne eingedampft und die trockne Masse geglüht; hierauf wurde die letztere mit wenig Wasser ausgekocht, das darin Unlösliche abfiltrirt, noch mit etwas heißem Wasser ausgewaschen und endlich das Filtrat nach Uebersättigung mit Salzsäure wieder zur Trockne verdampft, der Rückstand schwach geglüht und als jetzt reine Chloralkalien gewogen. Die Lösung der Chloralkalien wurde mit genügend Platinchlorid versetzt, im Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Alkohol übergossen und die alkoholische Flüssigkeit mit einem Tropfen der Platinlösung geprüft, ob dadurch weitere Ausscheidung erfolgt, hierauf der Niederschlag auf einem vorher im getrockneten Zustande genau gewogenen, möglichst kleinen Filter gesammelt, mit Alkohol ausgewaschen, nach dem Trocknen bei 90 bis 100° C. das Kaliumplatinchlorid gewogen und hieraus das Kali berechnet. Das Natron wurde aus der Gewichtsdifferenz, zwischen dem direct bestimmten Chlorkalium und der Gesammtmenge der Chloralkalien, berechnet.

Zur Bestimmnng der Phosphorsäure wurden 200 C.C. der ursprünglichen Lösung in einem Glaskolben bis zum Kochen erhitzt, die Flamme entfernt und so lange eine Lösung von

schweflig saurem Natron zugefügt, bis die Flüssigkeit fast ganz entfärbt war, und kohlensaures Natron einen beinah rein weißen Niederschlag hervorbrachte. Hierauf wurde gekocht, bis der Geruch nach schwefliger Säure verschwunden war, die noch vorhandene freie Säure mit kohlensaurem Natron beinahe gesättigt, sodann ameisensaures Natron zugesetzt und das Ganze aufgekocht. Der dadurch gebildete Niederschlag enthielt sehr wenig Eisenoxyd, dagegen Thonerde und die ganze Menge der vorhandenen Phosphorsäure.

Der Niederschlag wurde rasch abfiltrirt und mit etwas heißem Wasser ausgewaschen, hierauf auf dem Filter in verdünnter Salpetersäure gelöst und im Bechergläschen nach Zusatz einer genügenden Menge von molybdänsaurem Ammoniak 24—28 Stunden in mäßiger Wärme auf dem Dampfbade digerirt. Es entstand ein citronengelber Niederschlag.

Der gelbe Niederschlag wurde auf einem kleinen Filter gesammelt und mit salpetersaurer Lösung des Reagens ausgewaschen. Das Filtrat wurde noch längere Zeit in mäßiger Wärme digerirt, ob noch ein Niederschlag entstände. Der Phosphorsäure-Niederschlag wurde dann auf dem Filter mit wässrigem Ammoniak übergossen und darin aufgelöst.

Aus dem klaren ammoniakalischen Filtrat wurde die Phosphorsäure mit salmiakhaltiger Magnesialösung gefällt, geglüht, und als pyrophosphorsaure Magnesia gewogen.

Die Magnesia wurde nach dem Ausfällen von Eisenoxyd, Thonerde, Phosphorsäure und Kalk, nach dem Zusatze von Ammoniak nebst phosphorsaurem Natron als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt, geglüht, und als pyrophosphorsaure Magnesia gewogen.

Der ausgewaschene Rückstand von der salzsauren Lösung der Mergelerde wurde mit dem Filter im Trockenschrank getrocknet, sodann vollständig vom Filter abgenommen, das Letz-

tere für sich verbrannt, die Asche desselben mit der trocknen aber nicht geglühten Masse des Rückstandes gut gemischt und das Ganze gewogen.

Hierauf wurden sofort drei verschiedene ihrem Gewichte nach genau bestimmte Portionen genommen.

Eine Portion von etwa 10 Gramm wurde geglüht und diente zur Ermittelung der in concentrirter heißer Salzsäure unlöslichen Mineralmasse des Bodens.

Eine zweite Portion des getrockneten, nicht geglühten Rückstandes von 10—15 Gramm wurde mit einer concentrirten Lösung von reinem kohlensauren Natron unter Zusatz von wenig Aetznatron etwa eine halbe Stunde lang ausgekocht, die concentrirte Flüssigkeit sodann mit kochend heißem Wasser verdünnt und klar vom Rückstande abgegossen und filtrirt. Der Rückstand wurde noch zwei Mal in ähnlicher Weise mit kohlensaurem Natron behandelt, auf's Filter gebracht und mit heißem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wurde mit Salzsäure übersättigt und bis zur Trockne eingedampft. Die dadurch unlöslich gewordene Kieselsäure wurde abfiltrirt, gut ausgewaschen und dem Gewichte nach bestimmt.

Eine dritte Portion von 15—20 Gramm wurde mit dem fünffachen Gewichte concentrirter, reiner Schwefelsäure übergossen und damit erhitzt, bis die überschüssige Säure verdampft war und der Rückstand die Form eines trocknen und lockeren Pulvers angenommen hatte. Die trockne Masse wurde mit concentrirter Salzsäure stark angefeuchtet und diese Säure durch längeres Erhitzen im Wasserbade wieder entfernt, das Ganze sodann wiederholt mit Wasser, unter Zusatz von wenig Salzsäure, ausgekocht, die Lösung filtrirt und nach dem vollständigen Auswaschen der ungelösten Substanz auf ihre Bestandtheile untersucht.

Hier lasse ich nun die Resultate der Analysen folgen.

Grube O. 100,0 der Mergelerde enthielten:

12,539	$Ca\ O$	in Salzsäure löslich.
1,3716	$Fe_2\ O_3$	
1,669	$Mg\ O$	
0,042	$P_2\ O_5$	
0,0022	$S\ O_3$	
0,8442	$Al_2\ O_3$	
0,0375	$Ka_2\ O$	
0,5121	$Na_2\ O$	
17,0698		
1,23	Glühverlust	
9,5	$C\ O_2$	
60,64	$Si\ O_2$	im unlöslichen Rückstande.
11,36	$Al_2\ O_3$	
99,7998.		

Grube I. 100,0 der Mergelerde enthielten:

9,016	$Ca\ O$	in Salzsäure löslich.
1,4360	$Fe_2\ O^3$	
1,3162	$Mg\ O$	
0,1017	$P_2\ O_5$	
0,0031	$S\ O_3$	
0,7823	$Al_2\ O_3$	
0,0473	$Ka_2\ O$	
0,2335	$Na_2\ O$	
12,9361.		
2,56	Glühverlust	
6,979	$C\ O_2$	
71,96	$Si\ O_2$	im unlöslichen Rückstande.
5,14	$Al_2\ O_3$	
99,5751.		

Grube II. 100,0 der Mergelerde enthielten:

10,021	$Ca\ O$	in Salzsäure löslich.
1,503	$Fe_2\ O_3$	
1,4121	$Mg\ O$	
0,1103	$P_2\ O_5$	
0,6953	$Al_2\ O_3$	
0,0042	$S\ O_3$	
0,2531	$Na_2\ O$	
0,0492	$Ka_2\ O$	
13,8482		
2,169	Glühverlust	
7,883	$C\ O_2$	
68,2	$Si\ O_2$	im unlöslichen Rückstande.
7,3	$Al_2\ O_3$	
99,4002.		

Grube III. 100,0 der Mergelerde enthielten:

8,842	$Ca\ O$	in Salzsäure löslich.
0,9028	$Fe_2\ O_3$	
0,6411	$Mg\ O$	
0,1041	$P_2\ O_5$	
0,801	$Al_2\ O_3$	
0,0008	$S\ O_3$	
0,3186	$Ka_2\ O$	
1,0745	$Na_2\ O$	
12,6849		
1,92	Glühverlust	
7,0	$C\ O_2$	
71,6	$Si\ O_2$	im unlöslichen Rückstande.
6,5	$Al_2\ O_3$	
99,7049.		

Grube IV. 100,0 der Mergelerde enthielten:

9,325	CaO	in Salzsäure löslich.
1,108	Fe_2O_3	
1,041	MgO	
0,0963	P_2O_5	
0,0026	SO_3	
0,8105	Al_2O_3	
0,0437	Ka_2O	
0,256	Na_2O	
12,6831		
1,8	Glühverlust	
7,2	CO_2	
72,32	SiO_2	im unlöslichen Rückstande.
5,8	Al_2O_3	
99,8031.		

Grube V. 100,0 der Mergelerde enthielten:

7,834	CaO	in Salzsäure löslich.
1,0564	Fe_2O_3	
0,978	MgO	
0,0783	P_2O_5	
0,0021	SO_3	
0,793	Al_2O_3	
0,0378	Ka_2O	
0,2403	Na_2O	
11,0199		
1,9	Glühverlust	
5,831	CO_2	
76,43	SiO_2	im unlöslichen Rückstande.
4,5	Al_2O_3	
99,6809.		

Grube VI. 100,0 der Mergelerde enthielten:

7,072 CaO	in Salzsäure löslich.
0,5361 MgO	
1,88 Fe_2O_3	
0,0755 P_2O_5	
0,001 SO_3	
0,7355 Al_2O_3	
0,0285 Ka_2O	
0,215 Na_2O	
10,5436	
1,1 Glühverlust	
5,576 CO_2	
77,9 SiO_2	im unlöslichen Rückstande.
4,481 Al_2O_3	
99,6006.	

Grube VII. 100,0 der Mergelerde enthielten

9,521 CaO	in Salzsäure löslich.
1,756 Fe_2O_3	
1,0535 MgO	
0,0855 P_2O_5	
0,0022 SO_3	
0,8632 Al_2O_3	
0,201 Na_2O	
0,0362 Ka_2O	
13,5186	
2,6 Glühverlust	
7,4807 CO_2	
69,92 SiO_2	im unlöslichen Rückstande.
6,0 Al_2O_3	
99,5193.	

Grube VIII. 100,0 der Mergelerde enthielten:

8,131	CaO	in Salzsäure löslich.
1,524	Fe_2O_3	
0,7835	MgO	
0,0563	P_2O_5	
0,0015	SO_3	
0,7152	Al_2O_3	
0,0218	Ka_2O	
0,2104	Na_2O	
11,4437		
1,8	Glühverlust	
6,4886	CO_2	
72,9	SiO_2	im unlöslichen Rückstande.
6,9	Al_2O_3	
99,5323.		

Endlich wurde in den Gang der Untersuchung noch ein Theilchen eines bei Rostock in der Unter-Warnow befindlichen alluvialen Kalkmergels gezogen. Dieser Kalkmergel zeichnet sich durch große Leichtigkeit und poröse Beschaffenheit aus, seine Farbe ist grau-weiß. Eine genaue Prüfung erwies eine Beimengung subfossiler Schalen der Süßwasser-Conchilien: Bithynia, Limnaea, Neritina, Planorbis und Valvata. Durch mikroskopische Untersuchung wurde das Vorkommen von Diatomeen in diesem Mergel festgestellt, es waren hauptsächlich vorhanden:

Amphora ovalis Kütz Var.
Cocconema lanceolatem Ehrenb.
Cymbella Ehrenbergii Kütz.
Cymatopleura Solea. W. Sm.
Epithemia turgida W. Sm.
Navicula oblonga Grun.

Navicula cuspidata Kütz.
Pleurosigma attenuatum W. Sm.
Campylodiscus costatus W. Sm.
Orthosira arenaria W. Sm.
Cocconeis Pediculus Ehrenb.
Navicula viridis Ehrenb.
u. a.

100,0 dieses Kalkmergels enthielten:

34,88 $Ca\,O$
13,7 $Si\,O_2$
8,5 $Al_2\,O_3$
0,14 $Fe_2\,O_3$
0,4 $Mg\,O$
27,4 $C\,O_2$.

85,02
14,5 Glühverlust

99,52.